

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 23 May 2001 (23.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08515	Applicant's or agent's file reference 0050/050723
International filing date (day/month/year) 31 August 2000 (31.08.00)	Priority date (day/month/year) 13 September 1999 (13.09.99)
Applicant BUSCH, Ralph et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 06 April 2001 (06.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Charlotte ENGER
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050723	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08515	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/09/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/60 C07C51/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 475 137 A (BASF AG) 18. März 1992 (1992-03-18) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Beispiele 1-3 Ansprüche 1-5 Seite 3, Zeile 12-55 Seite 4, Zeile 21-42 ---	1-9, 11, 12
A	EP 0 296 404 A (BASF AG) 28. Dezember 1988 (1988-12-28) Zusammenfassung Beispiel 3 ---	1
A	DD 153 867 A (HAASE BERND; SASS REGINA; WINTER HARALD; BERTHOLD HORST; DUDDE URSULA;) 10. Februar 1982 (1982-02-10) Seite 5, Zeile 1-29 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08515

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0475137	A	18-03-1992	DE 4028774 A	12-03-1992
			DE 59104041 D	09-02-1995
			ES 2066295 T	01-03-1995
			US 5245063 A	14-09-1993
<hr/>				
EP 0296404	A	28-12-1988	DE 3719640 A	29-12-1988
			AT 80606 T	15-10-1992
			BR 8802859 A	03-01-1989
			CA 1314560 A	16-03-1993
			DE 3874622 A	22-10-1992
			ES 2034031 T	01-04-1993
			FI 882785 A,B,	13-12-1988
			JP 2523792 B	14-08-1996
			JP 63316753 A	26-12-1988
			US 4900479 A	13-02-1990
<hr/>				
DD 153867	A	10-02-1982	BG 41367 A	15-06-1987
<hr/>				

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

10/070864

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5

Applicant's or agent's file reference 0050/050724	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08514	International filing date (day/month/year) 31 August 2000 (31.08.00)	Priority date (day/month/year) 13 September 1999 (13.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 51/64		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.
- ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 06 April 2001 (06.04.01)	Date of completion of this report 07 December 2001 (07.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08514

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-18, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-9, filed with the letter of 20 September 2001 (20.09.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08514

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
-------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------	---

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)
--------------------------------	--	---

See annex

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/08514

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

Despite the arguments put forward by the applicant, the objection raised in the decision of 10 September 2001 to the lack of novelty in the present Claims 1-9 is upheld.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/08514

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1 - 9	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 9	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: DE-A-199 43 844 (BASF AG) 15 March 2001 (2001-03-15)

D2: US-A-5 166 427 (HOHMANN ANDREAS ET AL) 24 November 1992 (1992-11-24)

1. The present application relates to a method for purifying acid chlorides which have been produced by reacting carboxylic acids with phosgene or thionyl chloride in the presence of a catalyst adduct. Said method is characterised in that the acid chlorides are treated with a hydrohalogenide of carboxamides of the general formula (I) and the resulting purified acid chloride is isolated by separation of the carboxamide hydrohalogenide phase.

Novelty

2. The subject matter of Claims 1-9 is not novel within the meaning of PCT Article 33(2).
- 2.1. Document D2 discloses a method for producing acid chlorides which have been produced by reacting carboxylic acids with phosgene in the presence of a catalyst adduct, where said method is characterised

THIS PAGE BLANK (USPTO)

in that the acid chlorides are treated with a hydrohalogenide of carboxamides of the general formula (I) and the resulting purified acid chloride is isolated by separation of the carboxamide hydrohalogenide phase. The hydrohalogenides of carboxamides of the formula (I) are produced from N,N-dimethylformamides and phosgene in the apparatus in which the chloridation takes place. Therefore, the acid chlorides are treated with the hydrohalogenide of carboxamides of the general formula (I) and the resulting purified acid chloride is isolated by separation of the carboxamide hydrohalogenide phase. The subject matter of dependent Claims 2-9, which refer to the reaction temperature, the pressure, and the quantity of carboxamide hydrohalogenide in relation to the quantity of acid chloride, is disclosed in D2 (see the claims, the examples and columns 2 and 3).

- 2.2. Consequently, the subject matter of the present Claims 1-9 is not novel; PCT Article 33(2).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/08514

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI

Certain Published Documents (Rule 70.10)

The patent application DE-A-199 43 844 (D1) discloses a method for the purification of acid chlorides. This document might lead to objections when entering the regional phase, for example at the EPO.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08514

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents D1 and D2 or indicate the relevant prior art disclosed therein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

It is evident from the description on pages 5, 11 and 12 that the following features are essential for the definition of the invention:

- (1) The mol ratio between the catalyst adduct and the carboxylic acid lies in the range from 0.05 to 2.0 in the phosgene variant and from 0.001 to 0.05 in the thionyl chloride variant.
- (2) The conversion is carried out at temperatures between 20 and 100°C.
- (3) Separation of the catalyst phase occurs at temperatures ranging from -15 to 40°C.

Independent Claim 1 does not contain these features and therefore fails to satisfy the requirement of PCT Article 6 in conjunction with PCT Rule 6.3(b) that each independent claim must contain all the technical features that are essential for the definition of the invention.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5

10/070864

Applicant's or agent's file reference 0050/050723	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08515	International filing date (day/month/year) 31 August 2000 (31.08.00)	Priority date (day/month/year) 13 September 1999 (13.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 51/00		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 06 April 2001 (06.04.01)	Date of completion of this report 14 December 2001 (14.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08515

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-17, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages 1-12, filed with the letter of 14 August 2001 (14.08.2001)
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/08515

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

The objection for lack of novelty and lack of inventive step raised in the opinion of 23 July 2001 against the current claims is upheld, in spite of the applicant's arguments. The teaching of D1 does not comprise just the examples, but also the description and the claims.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08515

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	10	YES
	Claims	1-9, 11, 12	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: EP-A-0 475 137 (BASF AG) 18 March 1992

(1992-03-18), cited in the application

D2: EP-A-0 296 404 (BASF AG) 28 December 1988

(1988-12-28)

D3: DD-A-153 867 (HAASE BERND; SASS REGINA; WINTER

HARALD; BERTHOLD HORST; DUDDE URSULA)

10 February 1982 (1982-02-10).

1. The present application concerns a method of producing carboxylic acid chlorides by reacting carboxylic acids with phosgene or thionyl chloride in the presence of a catalyst adduct of an N,N-disubstituted formamide of general formula (I) and phosgene or thionyl chloride, characterized in that hydrogen chloride is added during and/or after the reaction (see Claim 1).
2. D1 discloses a method of producing carboxylic acid chlorides by reacting carboxylic acids with phosgene in the presence of a catalyst adduct of an N,N-disubstituted formamide of general formula (I) and phosgene, characterized in **that hydrogen chloride is added with the catalyst adduct** (see the claims, abstract and page 4, lines 21-55).



THIS PAGE BLANK (USPTO)

3. D2 discloses a method of producing carboxylic acid chlorides by reacting carboxylic acids with phosphorus chlorides, characterized in that the reaction mixtures are treated with N,N-disubstituted formamide and hydrogen chloride (see the claims, column 2, lines 44-54, and column 3, lines 4-40).
4. D3 describes a method of producing carboxylic acid chlorides by reacting acids with phosphorus trichloride or thionyl chloride and hydrogen chloride, according to which the products obtained have improved purity without distillative purification (see the claims, page 5, paragraphs 1 and 2, and page 6, paragraphs 2 and 5).

Novelty

5. The present application does not meet the requirements of PCT Article 33(2) since the subject matter of Claims 1-9, 11 and 12 is not novel in light of D1 (see paragraph 2 above).
6. In light of search report citations D1 to D3 the current Claim 10 can be considered novel (PCT Article 33(2)). D1 to D3 do not disclose the recycling of the catalyst.

Inventive step

7. In view of the content of the above-mentioned prior art the subject matter of Claim 10 does not involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 7.1 D1 discloses a method of producing carboxylic acid chlorides by reacting carboxylic acids with phosgene in the presence of a catalyst adduct of an N,N-disubstituted formamide of general formula (I) and phosgene, characterized in that hydrogen chloride is added. The addition of hydrogen chloride to produce carboxylic acid chlorides having high yields and a high degree of purity is also disclosed by D2 and D3 (see paragraphs 2-4 of this report).
- 7.2 The features in Claim 10 - the recycling of the catalyst - are in each case only one of several obvious possibilities from which a person skilled in the art would choose, according to the circumstances, in order to achieve the stated object without thereby being inventive. Therefore the subject matter of Claim 10 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/08515

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description did not cite D2 and D3 and it did not briefly outline the relevant prior art contained therein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/08515

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Page 6 of the description indicates that the following features are essential for defining the invention:

(1) the temperature and pressure of the reaction

and

(2) the molar amount of N,N-disubstituted formamide (1), thionyl chloride or phosgene and hydrogen chloride.

Since independent Claim 1 does not contain these features, it does not meet the requirement of PCT Article 6 in conjunction with PCT Rule 6.3(b), whereby each independent claim must contain all the technical features essential for defining the invention.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 18 DEC 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T7



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050723	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08515	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C51/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 06/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lorenzo, M.J. Tel. Nr. +49 89 2399 8239 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-17 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 eingegangen am 16/08/2001 mit Schreiben vom 14/08/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08515

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	10
	Nein: Ansprüche	1-9,11,12
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	10
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt I

Grundlage des Berichts

Der Einwand wegen mangelnder Neuheit und wegen mangelnder erfinderischer Tätigkeit gegen die vorliegenden Ansprüche, der im Bescheid vom 23.07.01 erhoben wird, wird trotz der Argumenten des Anmelders aufrechterhalten. Die Lehre aus D1 besteht nicht nur aus den Beispielen, sondern auch aus der Beschreibung und den Ansprüchen.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, d r erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1: EP-A-0 475 137 (BASF AG) 18. März 1992 (1992-03-18) in der Anmeldung erwähnt

D2: EP-A-0 296 404 (BASF AG) 28. Dezember 1988 (1988-12-28)

D3: DD 153 867 A (HAASE BERND; SASS REGINA; WINTER HARALD; BERTHOLD HORST; DUDDE URSULA;) 10. Februar 1982 (1982-02-10)

1. Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der allgemeinen Formel (I) und Phosgen oder Thionylchlorid, dadurch gekennzeichnet, dass man während und/oder nach der Umsetzung Chlorwasserstoff zuführt (siehe Anspruch 1).
2. Dokument D1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der allgemeinen Formel (I) und Phosgen, dadurch gekennzeichnet, **dass man Chlorwasserstoff mit d m Katalysator-Addukt zuführt** (siehe die Ansprüche; die Zusammenfassung und Seite 4, Zeile 21-55).
3. D2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosphorchloriden, dadurch gekennzeichnet,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

dass man die Reaktionsgemische mit N,N-disubstituierten Formamid und Chlorwasserstoff behandelt (siehe die Ansprüche; Spalte 2, Zeilen 44-54 und Spalte 3, Zeilen 4-40).

4. D3 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Säuren mit Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid und Chlorwasserstoff, wonach die Produkte in verbesserter Reinheit ohne destillative Reinigung erhalten werden (siehe die Ansprüche; Seite 5, Absätze 1 und 2 und Seite 6, Absätze 2 und 5).

Neuheit

5. Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 1-9, 11 und 12 im Lichte des Dokuments D1 (siehe Absatz 2 hierin) nicht neu ist.
6. Im Hinblick auf die im Recherchenbericht zitierten Dokumenten D1-D3 kann der vorliegende Anspruch 10 als neu (Artikel 33(2) PCT) angesehen werden. Das Recycling des Katalysators wird in D1-D3 nicht offenbart.

Erfinderische Tätigkeit

7. Der Gegenstand des Anspruchs 10 beruht angesichts des Inhalts des oben genannten Standes der Technik auf keiner erfinderischen Tätigkeit.
 - 7.1. D1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der allgemeinen Formel (I) und Phosgen, dadurch gekennzeichnet, dass man Chlorwasserstoff zuführt. Die Zufuhr des Chlorwasserstoffs, um Carbonsäurechloride mit hoher Ausbeute und Reinigung herzustellen, ist auch von D2 und D3 bekannt (siehe Absätze 2-4 dieses Bescheids).
 - 6.2. Bei den Merkmalen des Anspruchs 10 -das Recycling des Katalysators- handelt es sich nur um eine von mehreren naheliegenden Möglichkeiten, aus denen der Fachmann ohne erfinderisches Zutun den Umständen entsprechend auswählen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

würde, um die gestellte Aufgabe zu lösen. Der Gegenstand des Anspruchs 10 beruht daher nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit (Art. 33(3) PCT).

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D2 und D3 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Aus der Beschreibung auf Seite 6 geht hervor, daß die folgenden Merkmale für die Definition der Erfindung wesentlich sind:

(1) Die Temperatur und der Druck der Umsetzung

und

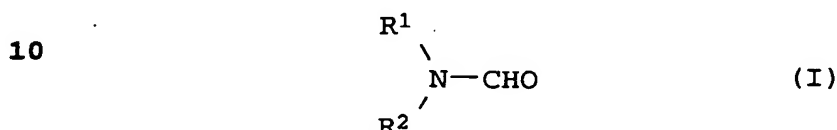
(2) die Molmenge an N,N-disubstituiertem Formamid (I), an Thionylchlorid oder Phosgen und an Chlorwasserstoff.

Da der unabhängige Anspruch 1 diese Merkmale nicht enthält, entspricht er nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der allgemeinen Formel (I)



- 15 in der R¹ und R² unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R¹ und R² gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Umsetzung Chlorwasserstoff zuführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man insgesamt eine molare Menge an Chlorwasserstoff von 0,2 bis 2,0, bezogen auf die molare Menge an eingesetzter Carbonsäure, einsetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung mit Phosgen eine Molmenge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) von 0,05 bis 2,0, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure, verwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung mit Thionylchlorid eine Molmenge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) von 0,001 bis 0,05, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure, verwendet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Umsetzung eine Molmenge an Phosgen oder Thionylchlorid von 1,0 bis 2,0, bezogen auf die Molmenge an Carbonsäure, einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil des Katalysator-Addukts aus dem N,N-disubstituierten Formamid (I) und Phosgen oder Thionylchlorid, bezogen auf die molare Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) plus Katalysator-Addukt, nach der Umsetzung weniger als 0,3 beträgt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil des Katalysator-Addukts aus dem N,N-disubstituierten Formamid (I) und Phosgen oder Thionylchlorid, bezogen auf die molare Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) plus Katalysator-Addukt, nach der Umsetzung weniger als 0,1 beträgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Carbonsäurechlorid nach der Umsetzung durch Phasentrennung vom Reaktionsgemisch isoliert.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als N,N-disubstituiertes Formamid (I) N,N-Dimethylformamid einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Umsetzung das N,N-disubstituierte Formamid (I), dessen Hydrochlorid und Katalysator-Addukt abtrennt und erneut als Katalysatorvorstufe in der Carbonsäurechlorid-Synthese einsetzt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonsäuren mit Phosgen umsetzt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäurechloride Essigsäurechlorid, Propionsäurechlorid, Buttersäurechlorid, Valeriansäurechlorid, Isovaleriansäurechlorid, Pivalinsäurechlorid, Capronsäurechlorid, 2-Ethylbuttersäurechlorid, Önanthsäurechlorid, Caprylsäurechlorid, 2-Ethylhexansäurechlorid, Pelargonsäurechlorid, Isononansäurechlorid, Caprinsäurechlorid, Neodecansäurechlorid, Laurinsäurechlorid, Myristinsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid, Stearinsäurechlorid, Ölsäurechlorid, Linolsäurechlorid, Linolensäurechlorid, Arachidinsäurechlorid und Behensäurechlorid sowie deren Mischungen herstellt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19768 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 51/00

Winfried [DE/DE]; Ortenaustr. 13, 68163 Mannheim
(DE). STAMM, Armin [DE/DE]; Gürtlerstrasse 1c,
55128 Mainz (DE). HENKELMANN, Jochem [DE/DE];
Bassermannstr. 25, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08515

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2000 (31.08.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, CZ, HU, JP, KR,
US.

(30) Angaben zur Priorität:
199 43 844.7 13. September 1999 (13.09.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

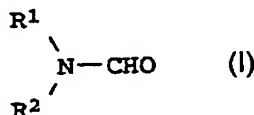
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUSCH, Ralph
[DE/DE]; Mörschstr. 11, 67549 Worms (DE). KNE-
UPER, Heinz-Josef [DE/DE]; Buchenweg 24, 67150
Niederkirchen (DE). WEBER, Theodor [DE/DE]; Vir-
chowstrasse 20, 67063 Ludwigshafen (DE). MÜLLER,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACID CHLORIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBONSÄURECHLORIDEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing acid chlorides by converting carboxylic acids with carbon oxychlorides or thionyl chloride in the presence of a catalyst adduct of an N,N-disubstituted formamide of general formula (I) and carbon oxychloride or thionyl chloride. In the formula, R¹ and R², independently from one another, mean C₁- to C₄-alkyl or R¹ and R² together mean a C₄- or C₃-alkylene chain. According to the inventive method, hydrogen chloride is added during and/or after the conversion.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der allgemeinen Formel (I), in der R¹ und R² unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R¹ und R² gemeinsam eine C₄- oder C₃-Alkylenkette bedeuten, und Phosgen oder Thionylchlorid, bei dem man während und/oder nach der Umsetzung Chlorwasserstoff zuführt.

WO 01/19768 A2

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden

Beschreibung

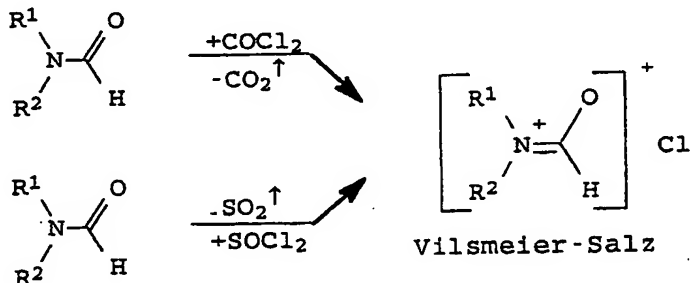
- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysatoraddukts unter gleichzeitiger und/oder nachträglicher
- 10 Zufuhr von Chlorwasserstoff, welches zu Carbonsäurechloriden mit niedriger Farbzahl führt.
- Carbonsäurechloride sind wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese einer Vielzahl chemischer Produkte, insbesondere Pharmazeu-
- 15 tika, Kosmetika, Tenside und Papierhilfsmittel. Sie können durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Chlorierungsmitteln, wie PCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 oder COCl_2 hergestellt werden. Von technischer Bedeutung sind vor allem die Umsetzungen mit Thionylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosgen.
- 20 Bei der Synthese über Phosphortrichlorid wird im allgemeinen ein Reaktand (Carbonsäure oder Phosphortrichlorid) vorgelegt und der andere Reaktand (Phosphortrichlorid oder Carbonsäure) langsam zugeführt. Gegebenenfalls wird die Synthese in einer, mit einem
- 25 reaktionsinerten Lösungsmittel (z.B. Toluol) verdünnten Lösung durchgeführt. Nach Abtrennung der gebildeten phosphorigen Säure erfolgt in der Regel eine destillative Reinigung des Carbonsäurechlorids. Der Zusatz eines Katalysators ist nicht erforderlich.
- 30 EP-A-0 296 404 beschreibt die Reinigung von rohen Carbonsäurechloriden, welche aus der Chlorierung mittels Phosphortrichlorid stammen, bei der die Reaktionsprodukte mit Carbonsäureamid-hydrohalogeniden behandelt werden. Die Carbonsäurechlorid-Rohlösungen der Phosphortrichlorid-Route unterscheiden sich in der Zusammen-
- 35 setzung von denen der Phosgen- bzw. Thionylchloridroute erheblich. So weisen letztere auf:
- (i) Einen wesentlich höheren Gehalt an störenden Nebenkomponenten.
- 40
- (ii) Eine unterschiedliche Zusammensetzung der Nebenkompenten, welche durch die Wahl des Chlorierungs-Agens beeinflusst wird.

- (iii) Ergänzend zur unterschiedlichen Zusammensetzung der Nebenkomponenten, noch die Anwesenheit von Abbau- und/oder Folgeprodukten aus den eingesetzten Katalysator-Addukten.

5 Die Verwendung von Phosgen oder Thionylchlorid anstelle von Phosphortrichlorid führt in der Regel zu einem höheren Umsatz und einer besseren Selektivität. Beide Chlorierungsmittel haben gegenüber Phosphortrichlorid zudem den Vorteil, daß nur gasförmige Nebenprodukte gebildet werden, die entweder während der Synthese
 10 gasförmig entweichen oder durch Strippung mit einem Inertgas nach beendeter Reaktion vollständig ausgetrieben werden können. Desweiteren ist speziell Phosgen ein sehr preiswertes Chlorierungsmittel.

15 Im Gegensatz zu Phosphortrichlorid als Chlorierungsmittel sind Thionylchlorid und vor allem Phosgen weniger reaktiv. Die Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid wird daher zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators
 20 durchgeführt. Bei der Herstellung durch Umsetzung mit Phosgen wird stets ein Katalysator eingesetzt. Für beide Chlorierungsmittel geeignete Katalysatorvorstufen sind N,N-disubstituierte Formamide und deren Hydrochloride, aber auch Pyridin oder Harnstoff. Übersichten, betreffend die Chlorierung mittels Thionylchlorid,
 25 sind gegeben in M.F. Ansell in S. Patai, "The Chemistry of Acyl Halides", John Wiley and Sons, New York 1972, 35-69 und H.H. Bosshard et al., Helv. Chem. Acta 62 (1959) 1653-1658 sowie S.S. Pizey, Synthetic Reagents, Vol. 1, John Wiley and Sons, New York 1974, ISBN 853120056, 321-557, speziell 333-335. Sowohl
 30 nach der Phosgen-Route als auch nach der Thionylchlorid-Route werden N,N-disubstituierte Formamide bevorzugt eingesetzt. Diese setzen sich mit den genannten Chlorierungsmitteln zu den sogenannten Vilsmeier-Salzen um.

35



45

Das Vilsmeier-Salz, das eigentlich reaktive Chlorierungsreagenz, reagiert mit der Carbonsäure oder dem Carbonsäureanhydrid zum Säurechlorid. Dabei wird Formamid-Hydrochlorid zurückgebildet, das wiederum mit Phosgen oder Thionylchlorid zum Vilsmeier-Salz reagieren kann und weitere Katalysatorkreisläufe durchläuft. Die N,N-disubstituierten Formamid-Hydrochloride bzw. deren Vilsmeier-Salze sind jedoch thermisch nicht sehr stabil, so daß es oberhalb von 80 bis 90°C zu Nebenreaktionen kommen kann.

10 Die bevorzugte Verwendung von N,N-disubstituierten Formamiden als Katalysatorvorstufe für die Phosgenierung von Carbonsäuren geht auch aus EP-A-0 367 050, EP-A-0 452 806, DE-A-4 337 785, EP-A-0 475 137 und EP-A-0 635 473 hervor.

15 In Bezug auf die Farbzahl wirkt sich bei der Chlorierung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid der Einsatz von Katalysatoren nachteilig aus. Diese werden zwar nach der Chlorierung durch Phasentrennung abgetrennt, können aber in geringen Mengen im Produkt verbleiben und entweder selbst oder als Abbau- oder Folgeprodukte zu Gelbfärbungen der Carbonsäurechloride führen. Im allgemeinen werden daher die über Phosgen oder Thionylchlorid hergestellten Carbonsäurechloride destillativ zu weitgehend farblosen Produkten gereinigt. Eine solche Destillation ist nicht nur ein energie- und zeitaufwendiger Vorgang, sondern birgt auch noch eine Reihe weiterer Nachteile. Viele längerkettige Carbonsäurechloride lassen sich nicht ohne partielle Zersetzung destillieren. Weiter ist bekannt, daß durch Zersetzung des im Destillationssumpf noch vorhandenen Katalysators die destillierten Produkte verunreinigt werden können. Größere Mengen an aufgepe- 30 geltem Katalysatorrückstand stellen bei der Destillation auch ein Sicherheitsrisiko dar, da in der Hitze die Gefahr einer spontanen Zersetzung besteht.

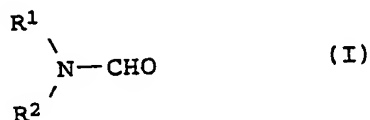
Eine weitere Möglichkeit zur Reinigung der rohen Carbonsäurechloride ist die Behandlung mit Aktivkohlen. Diese absorptiven Reinigungsschritte sind jedoch technisch aufwendig und zudem nicht immer erfolgreich. Des weiteren fällt kontaminierter Feststoff an, welcher anschließend fachgerecht entsorgt werden muß.

40 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid zu entwickeln, welches die bekannten Nachteile nicht mehr besitzt und zu Carbonsäurechloriden mit niedriger Farbzahl führt.

4

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der

5 allgemeinen Formel (I)



10

in der R¹ und R² unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R¹ und R² gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, und Phosgen oder Thionylchlorid, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

15 während und/oder nach der Umsetzung Chlorwasserstoff zuführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Carbonsäurechloride durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in hoher Ausbeute und mit niedriger Farbzahl her-

20 gestellt werden. Unter niedriger Farbzahl ist dabei eine Farbzahl zu verstehen, welche maximal 50% der Farbzahl nach APHA bzw. bei ungesättigten Carbonsäurechloriden maximal 75% der Iodfarbzahl beträgt, welche bei Ausübung des Verfahrens nach dem Stand der Technik, also ohne die erfinderische Maßnahme, erreicht wird. Die

25 Bestimmungen der Farbzahl nach APHA und der Iodfarbzahl werden in der Norm DIN EN 1557 (März 1997) beschrieben.

Die erfindungsgemäße Zufuhr des Chlorwasserstoffs kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. So kann der Chlorwasserstoff in

30 Bezug auf die Zufuhr des Chlorierungsmittels Phosgen oder Thionylchlorid ausschließlich während dessen Zugabe, während und nach dessen Zugabe oder ausschließlich nach dessen Zugabe zugeführt werden. Bevorzugt wird der Chlorwasserstoff zeitgleich mit der Zugabe des Chlorierungsmittels zudosiert. Die Zufuhr des

35 Chlorwasserstoffs kann bei den drei genannten Varianten kontinuierlich, d.h. ohne Unterbrechung, oder mit einer oder mehreren Unterbrechungen, bis hin zur pulsartigen Dosierung, zugeführt werden. Zudem kann die Zugabegeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs innerhalb eines Zugabeintervalls konstant bleiben oder

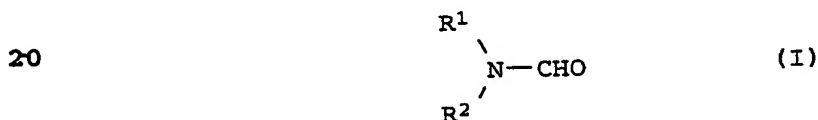
40 sich erniedrigen oder erhöhen. Im Sinne einer konstanten Reaktionsführung ist es vorteilhaft, den Chlorwasserstoff kontinuierlich zuzuführen, wobei eine Unterbrechung, beispielsweise im Sinne einer nachträglichen Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration, durchaus noch vorteilhaft sein kann.

45

5

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es unerheblich, ob der Chlorwasserstoff an einer Stelle zusammen mit dem Chlorierungsmittel oder an einer anderen Stelle, räumlich getrennt vom Chlorierungsmittel zugegeben wird. Wesentlich ist jedoch eine sehr gute Durchmischung der Reaktionslösung während der Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel sowie während der Einleitung des Chlorwasserstoffs und die Anwesenheit der Katalysatorphase während der Chlorwasserstoff-Einleitung. Die Katalysatorphase wird vorteilhafterweise erst nach der vollständigen Zugabe des Chlorwasserstoffs abgetrennt.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Carbonsäurechloride wird als Katalysator ein sogenanntes Katalysator-Addukt eingesetzt, welches aus der Umsetzung von Phosgen oder Thionylchlorid mit einem N,N-disubstituierten Formamid stammt. Letzteres, welches auch als Katalysatorvorstufe zu bezeichnen ist, ist bestimmt durch die allgemeine Formel (I)



in der R¹ und R² unabhängig voneinander ein C₁- bis C₄-Alkyl, konkret Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl, oder gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette, konkret CH₂CH₂CH₂CH₂ oder CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, bedeuten.

Wesentlich ist, daß die gegenseitige Löslichkeit der Carbonsäurechloride und der durch die Chlorwasserstoffzufuhr gebildeten Hydrochloride der N,N-disubstituierten Formamide (I) gering ist und sich zwei isolierbare Phasen ausbilden.

Bevorzugt eingesetzt wird N,N-Dimethylformamid.

Die Bildung des Katalysator-Addukts kann sowohl in dem Apparat erfolgen, in dem die Chlorierung durchgeführt wird, als auch vorgelagert in einem anderen Apparat. Im letztgenannten Fall wird eine bestimmte Menge des N,N-disubstituierten Formamids in einem separaten Apparat vorgelegt, mit Chlorwasserstoff gesättigt und die gewünschte Menge an Phosgen oder Thionylchlorid zugeführt. Anschließend kann die Mischung in den eigentlichen Reaktionsapparat eingefüllt werden. Im erstgenannten Fall wird die beschriebene Prozedur direkt im Reaktionsapparat durchgeführt. Bevorzugt ist das Inkontaktbringen der Carbonsäure mit dem N,N-disubstituierten Formamid (I) und nachfolgender, gleichzeitiger Zufuhr

des Chlorierungsmittels und des Chlorwasserstoffs. Sofern das Verfahren mit Katalysator-Rückführung betrieben wird, wird die Carbonsäure mit dem rückgeführten Katalysator und gegebenenfalls frischem N,N-disubstituierten Formamid (I) in Kontakt gebracht und analog oben beschrieben, anschließend das Chlorierungsmittel und Chlorwasserstoff zugeführt.

Die Menge des einzusetzenden N,N-disubstituierten Formamids (I) ist abhängig von der Art des Chlorierungsmittels. Beim Einsatz von Phosgen setzt man vorteilhaft eine Molmenge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) von 0,05 bis 2,0, bevorzugt von 0,1 bis 1,0 und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,6, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure, ein. Beim Einsatz von Thionylchlorid liegt der entsprechende, vorteilhafte Bereich zwischen 0,001 und 0,05 und bevorzugt zwischen 0,001 und 0,01.

Die Umsetzung zwischen der Carbonsäure und Phosgen oder Thionylchlorid erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 100°C, bevorzugt von 20 bis 80°C, besonders bevorzugt von 20 bis 60°C.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen bei einem Druck von 0,5 bis 2,0 bar abs, bevorzugt von 0,8 bis 1,2 bar abs, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck. Als geeignete Reaktionsapparate seien die dem Fachmann bekannten Apparate für Umsetzungen in der flüssig-/flüssig- und gas-/flüssig-Phase, wie beispielsweise Rührkessel oder Rührkesselkaskaden mit entsprechender Gaseinleitungs- und Gasverteilungstechnik zu nennen.

Die während der Umsetzung zum Carbonsäurechlorid insgesamt zugegebene Molmenge an Phosgen oder Thionylchlorid beträgt 1,0 bis 2,0, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure. Bevorzugt ist eine Molmenge von 1,0 bis 1,3, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren insgesamt zuzuführende Molmenge an Chlorwasserstoff ist abhängig von der eingesetzten Molmenge an Carbonsäure und liegt vorteilhafterweise im Bereich zwischen 0,2 und 2,0, bezogen auf die Molmenge an eingesetzter Carbonsäure. Bevorzugt ist eine Molmenge von 0,5 bis 1,5, bezogen auf die Molmenge an eingesetzter Carbonsäure. Wie oben bereits ausgeführt, kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die Zufuhr an Chlorwasserstoff während und/oder nach der Umsetzung der Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid erfolgen. Die genannte Molmenge an Chlorwasserstoff entspricht der kumulierten Molmenge über das gesamte Verfahren hinweg. Bei kontinuierlicher Fahrweise sind die angegebenen relativen Molmengen auf die Zeiteinheit zu beziehen, wobei in diesem Fall sowohl die Molmenge des frisch

hinzugeführten N,N-disubstituierten Formamids (I) als auch die des rückgeführten Katalysators heranzuziehen sind.

Nach der Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel kann das Reaktions-
5 gemisch noch eine weitere Zeit intensiv durchmischt werden, wobei
je nach Ausführungsform auch noch weiterer Chlorwasserstoff ein-
geleitet werden kann. Die nachträgliche, intensive Durchmischung
wird im allgemeinen für maximal 1 Stunde durchgeführt, kann je
nach Reaktionssystem und gewünschter Produktreinheit jedoch auch
10 entfallen. Zudem ist es auch möglich, nach Beendigung der Zugabe
des Chlorierungsmittels noch weiteres N,N-disubstituiertes Form-
amid, bevorzugt unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff
oder als Hydrochlorid, zuzugeben und intensiv zu durchmischen.
Dieses kann beispielsweise nach der Chlorierung mittels Thionyl-
15 chlorid zugegeben werden, um die Menge an Extraktionsmittel zu
erhöhen.

Wesentlich zur Erzielung einer niedrigen Farbzahl der hergestell-
ten Carbonsäurechloride ist die Zusammensetzung der katalysator-
20 haltigen Phase nach der Umsetzung. Je geringer der Anteil des Ka-
talyse-Addukts ist, desto niedriger ist auch die erzielbare
Farbzahl der Carbonsäurechloride. Der molare Anteil des Katalysa-
tor-Addukts, bezogen auf die molare Gesamtmenge an N,N-disubsti-
tuiertem Formamid (I) plus Katalysator-Addukt, beträgt nach dem
25 erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhafterweise weniger als 0,3.
Bevorzugt ist ein relativer Anteil von weniger als 0,1, besonders
bevorzugt von weniger als 0,05. Der relative Anteil ist über die
zugegebene Menge an Chlorierungsmittel und an Chlorwasserstoff
einstellbar.

30 Die Isolierung der Carbonsäurechloride und der katalysatorhalti-
gen Phase erfolgt vorteilhafterweise durch Phasentrennung. Diese
kann sowohl im zuvor verwendeten Reaktionsapparat, sofern dieser
hierzu geeignet ist, als auch in einem separaten Apparat durchge-
35 führt werden. Geeignete Apparate sind beispielsweise Rührkessel,
Rührkesselkaskaden oder Phasentrenngefäße, wie "Mixer-Settler".
Im allgemeinen haben sich beide Phasen innerhalb von 2 Stunden
getrennt. Zur Abtrennung können auch geeignete Filter, wie
beispielsweise Koaleszierfilter bekannter Bauart, eingesetzt wer-
40 den.

Die derart hergestellten Carbonsäurechloride zeigen gegenüber den
nach Stand der Technik, ohne die erfindungsgemäße Maßnahme, her-
gestellten Carbonsäurechloride eine deutlich niedrigere Farbzahl
45 und können nun in der Regel direkt für weitere Synthesestufen
eingesetzt werden. Bei Bedarf können sie jedoch auch noch wei-
teren Behandlungsprozeduren unterzogen werden. Beispielsweise

seien genannt die Behandlung mit einem Hydrochlorid eines N,N-disubstituierten Formamids, die Destillation oder die Adsorptivreinigung.

- 5 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens wird die abgetrennte katalysatorhaltige Phase, enthaltend N,N-disubstituiertes Formamid (I) und Katalysator-Addukt, erneut als Katalysatorvorstufe in der weiteren Synthese eingesetzt. Hierzu führt man die katalysatorhaltige Phase in die Synthesestufe, wie
10 bereits beschrieben, zurück. Es ist von Vorteil, einen Teil der katalysatorhaltige Phase aus dem System auszuschleusen, um eine Aufpegelung unerwünschter NebenkompONENTEN zu vermeiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als
15 auch kontinuierlich durchgeführt werden.

(a) diskontinuierliche Herstellung:

- Bei der diskontinuierlichen Herstellung wird das Reaktionsgemisch, bestehend aus der Carbonsäure und dem N,N-disubstituierten Formamid (I) bzw. dem Katalysator-Addukt, hergestellt aus Phosgen oder Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid (I), in einem Reaktionsapparat, beispielsweise einem Rührkessel, vorgelegt. Nun wird die gewünschte Menge an flüssigem oder gasförmigem Phosgen oder Thionylchlorid sowie parallel dazu die gewünschte Menge an Chlorwasserstoff über einen bestimmten Zeitraum zugegeben. Der Zeitbedarf für die Zugabe des Chlorierungsmittels richtet sich nach der Reaktionsgeschwindigkeit und kann im allgemeinen auf wenige Stunden begrenzt werden. Je nach Ausführungsform endet
20 in der einen Variante die Zufuhr an Chlorwasserstoff mit der Beendigung der Zugabe des Chlorierungsmittels oder wird in einer anderen Variante noch darüber hinaus aufrecht erhalten. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffzugabe läßt man die Reaktionslösung im allgemeinen 1 bis 2 Stunden absitzen und
25 trennt die beiden Phasen voneinander. In der Regel befindet sich die Carbonsäurechlorid-enthaltende Phase oben, die katalysatorhaltige Phase unten.

- Es sei explizit darauf hingewiesen, daß in einer dritten Variante mit der erfindungsgemäßen Zufuhr an Chlorwasserstoff auch erst nach Beendigung der Zufuhr des Chlorierungsmittels begonnen werden kann. In diesem Fall würde die Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel ohne Zufuhr von Chlorwasserstoff erfolgen.

40
45

(b) kontinuierliche Herstellung:

Für die kontinuierliche Fahrweise geeignete Reaktionsapparate sind beispielsweise Rührkessel, Rührkesselkaskaden oder im Gegenstrom betriebene Reaktionskolonnen. Bei Verwendung eines Rührkessels legt man die Carbonsäure und das N,N-disubstituierte Formamid (I) bzw. das Katalysator-Addukt, hergestellt aus Phosgen bzw. Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid (I), vor und gibt flüssiges oder gasförmiges Phosgen oder Thionylchlorid sowie parallel dazu die gewünschte Menge an Chlorwasserstoff zu. Nach Einleiten einer der Carbonsäure etwa äquivalenten Menge an Chlorierungsmittel beginnt man gleichzeitig Carbonsäure und N,N-disubstituiertes Formamid (I) bzw. Katalysator-Addukt sowie eine, im wesentlichen der zugeführten Carbonsäure äquimolaren Menge an Phosgen bzw. Thionylchlorid, zuzuführen. Des weiteren führt man die gewünschte Menge an Chlorwasserstoff kontinuierlich zu. Eine der zugeführten Reaktanden entsprechende Menge des Reaktionsvolumens wird dem Reaktionsapparat, beispielsweise über eine Standhaltung, entnommen und in ein Trenngefäß geleitet. Im Trenngefäß kann das Carbonsäurechlorid als obere Phase kontinuierlich entnommen und die katalysatorhaltige, untere Phase kontinuierlich dem Reaktor zurückgeführt werden. Bei der Reaktionsführung ist darauf zu achten, daß das durch die Reaktionsabgase mitgerissene Chlorierungsmittel durch zusätzlich zugeführtes ausgeglichen wird.

Es sei explizit darauf hingewiesen, daß in einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens auch nach Ausschleusung aus dem Reaktionsapparat noch Chlorwasserstoff zugegeben werden kann. Dies kann beispielsweise in einem weiteren, zwischen dem Reaktionsapparat und dem Trenngefäß befindlichen Apparat, beispielsweise einem Rührkessel, erfolgen. Zudem ist es auch möglich, ausschließlich die nachträgliche Chlorwasserstoffzufuhr durchzuführen. In diesem Fall erfolgt die Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel ohne Zufuhr von Chlorwasserstoff.

Bevorzugt werden die Carbonsäurechloride nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen als Chlorierungsmittel hergestellt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Carbonsäurechloride sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel (II)

10



5

in der R für folgende Reste steht:

C₁- bis C₃₀-Alkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

10

gesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Nonyl, 1,1-Dimethylheptyl, Decyl, Undecyl, 15 Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl, Phenylmethyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 20 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;

C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

25

monocyclischer, gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Ring-C-Atomen, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl;

C₂- bis C₃₀-Alkenyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

30

ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 5 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-8-Heptadecenyl, trans-8-Heptadecenyl, cis,cis-8,11-Heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl;

C₃- bis C₁₂-Cycloalkenyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

40 monocyclischer, ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;

45 C₂- bis C₃₀-Alkynyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

11

ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 3 Dreifachbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 3-Butinyl, 4-Pentinyl;

- 5 C₄- bis C₃₀-Alkeninyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:
ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, 1 bis 3 Dreifachbindungen und 1 bis 3 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle.

10

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch Mischungen der genannten Carbonsäurechloride hergestellt werden. Als nicht-limitierende Beispiele seien genannt Mischungen aus C₈- bis C₁₈-Carbonsäurechloriden, welche unter den Trivialnamen "Carbon-
15 säurechlorid", "Talgfettsäurechlorid", "Kokosfettsäurechlorid" und "Ölsäurechlorid" gehandelt werden.

- Besonders bevorzugt hergestellt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Carbonsäurechloride der allgemeinen Formel (III), in
20 der R für folgende Reste steht:

- C₁- bis C₃₀-Alkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:
gesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest
25 mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Nonyl, 1,1-Dimethylheptyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl,
30 Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacetyl, Phenylmethyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl,
35 3-Cyclohexylpropyl;

- C₂- bis C₃₀-Alkenyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:
ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 5 Doppelbindungen an
40 einer beliebigen Stelle, bevorzugt 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-8-Heptadecenyl, trans-8-Heptadecenyl, cis,cis-8,11-Heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl;
45 sowie deren Mischungen.

Ganz besonders bevorzugt hergestellt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Essigsäurechlorid (R gleich Methyl), Propionsäurechlorid (R gleich Ethyl), Buttersäurechlorid (R gleich Propyl), Valeriansäurechlorid (R gleich Butyl), Isovaleriansäurechlorid (R gleich 2-Methylpropyl), Pivalinsäurechlorid (R gleich 1,1-Dimethylethyl), Capronsäurechlorid (R gleich Pentyl), 2-Ethylbuttersäurechlorid (R gleich 1-Ethylpropyl), Önanthsäurechlorid (R gleich Hexyl), Caprylsäurechlorid (R gleich Heptyl), 2-Ethylhexansäurechlorid (R gleich 1-Ethylpentyl), Pelargonsäurechlorid (R gleich Octyl), Isononansäurechlorid (R gleich 2,4,4-Trimethylpentyl), Caprinsäurechlorid (R gleich Nonyl), Neodecansäurechlorid (R gleich 1,1-Dimethylheptyl), Laurinsäurechlorid (R gleich Undecyl), Myristinsäurechlorid (R gleich Tridecyl), Palmitinsäurechlorid (R gleich Pentadecyl), Stearinsäurechlorid (R gleich Heptadecyl), Ölsäurechlorid (R gleich cis-8-Heptadecenyl), Linolsäurechlorid (R gleich cis,cis-8,11-Heptadecadienyl), Linolensäurechlorid (R gleich cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl), Arachidinsäurechlorid (R gleich Nonadecyl) und Behensäurechlorid (R gleich Henicosyl)

20

sowie deren Mischungen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Carbonsäuren ergeben sich aus den oben beschriebenen Definitionen für

25 R. Es sei darauf hingewiesen, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Mischungen der verschiedenen Carbonsäuren chloriert werden können.

In einer allgemeinen Ausführungsform zur diskontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechloride durch Chlorierung mittels Thionylchlorid legt man die gesamte Menge der entsprechenden Carbonsäure in einem Rührkessel vor und dosiert unter Rühren die erforderliche Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) zu. Das Reaktionssystem wird nun auf die gewünschte Temperatur gebracht und bei Atmosphärendruck unter weiterem intensiven Rühren flüssiges Thionylchlorid kontinuierlich zugeführt. Die gebildeten gasförmigen Produkte Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff werden abgeführt. Bezüglich der Menge des zugeführten Thionylchlorids ist darauf zu achten, daß nach der Umsetzung nur noch eine geringe

30 Konzentration an Katalysator-Addukt vorliegt. Nach Beendigung der Thionylchlorid-Zugabe wird unter weiterem Rühren erneut N,N-disubstituiertes Formamid zugegeben. Nun wird gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei bei der Bestimmung der Zufuhrmenge die insgesamt, d.h. vor und nach Chlorierung, zugegebene Menge an

45 N,N-disubstituiertem Formamid maßgebend ist. Bei der Zugabegeschwindigkeit der Chlorwasserstoff-Einleitung ist auf eine gute Aufnahme in der Reaktionslösung zu achten. Gegebenenfalls ist die

Zugabegeschwindigkeit zu erniedrigen. Auch nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Zugabe kann die Reaktionslösung weiter gerührt werden. Anschließend wird die Durchmischung beendet, so daß sich die beiden Phasen trennen können. Die untere, katalysatorhaltige Phase wird abgetrennt und kann bei weiteren Synthesen wiederverwendet werden. Die verbleibende Carbonsäurechlorid-Phase wird durch Durchleitung von Stickstoff von restlichem Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid befreit und kann nun für weitere Synthesestufen in der Regel ohne zusätzliche Reinigungsschritte eingesetzt werden.

In einer allgemeinen Ausführungsform zur diskontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechloride durch Chlorierung mittels Phosgen legt man die gesamte Menge der entsprechenden Carbonsäure in einem Rührkessel vor und dosiert unter Rühren die erforderliche Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) zu. Das Reaktionssystem wird nun auf die gewünschte Temperatur gebracht und bei Atmosphärendruck unter weiterem intensiven Rühren gasförmiges oder flüssiges Phosgen und gasförmiger Chlorwasserstoff kontinuierlich solange eingeleitet, bis die äquimolare Menge in Bezug auf die eingesetzte Carbonsäure und zusätzlich ein geringer Überschuß an Phosgen in der Reaktionsmischung eingeleitet wurde. Die gebildeten gasförmigen Produkte Kohlendioxid und Chlorwasserstoff werden abgeführt. Bezüglich der Menge des zugeführten Phosgens ist darauf zu achten, daß nach der Umsetzung nur noch eine geringe Konzentration an Katalysator-Addukt vorliegt. Je nach Ausführungsform ist es möglich, die Zufuhr des Chlorwasserstoffs bei Beendigung der Phosgen-Zugabe zu stoppen oder auch noch nach Beendigung der Phosgen-Zugabe aufrecht zu erhalten. Die Gesamtmenge an zugeführtem Chlorwasserstoff sollte jedoch, bezogen auf die Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I), vorteilhafterweise im angegebenen Bereich liegen. Nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Zugabe wird die Reaktionslösung noch etwa eine bis zwei Stunden gerührt. Anschließend wird die Durchmischung beendet, so daß sich die beiden Phasen trennen können. Die untere, katalysatorhaltige Phase wird abgetrennt und kann bei weiteren Synthesen wiederverwendet werden. Die verbleibende Carbonsäurechlorid-Phase wird durch Durchleitung von Stickstoff von restlichem Chlorwasserstoff und Kohlendioxid befreit und kann nun für weitere Synthesestufen in der Regel ohne zusätzliche Reinigungsschritte eingesetzt werden.

In einer allgemeinen Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechloride durch Chlorierung mittels Phosgen werden in einem Rührkessel die Carbonsäure, rückgeführtes Katalysator-Addukt, gegebenenfalls frisches N,N-disubstituiertes Formamid (I), gasförmiges oder flüssiges Phosgen und gasförmiger

Chlorwasserstoff unter intensivem Rühren bei der gewünschten Temperatur unter Atmosphärendruck kontinuierlich zugeführt. Die Zugabegeschwindigkeit des Phosgens ist dabei von der der Carbonsäure, die Zugabegeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs von der des Katalysator-Addukts bzw. des N,N-disubstituierten Formamids (I) abhängig. Speziell bei der Zufuhr des Phosgens ist darauf zu achten, daß in der entnommenen Lösung nur noch eine geringe Konzentration an Katalysator-Addukt vorliegt. Eine der zugeführten Menge entsprechende Menge wird kontinuierlich aus dem Rührkessel entnommen und einem Trenngefäß zugeführt. Aus diesem wird die katalysatorhaltige Phase, welche sich in der Regel unten befindet, kontinuierlich abgetrennt und erneut dem Rührkessel zugeführt. Die verbleibende Carbonsäurechlorid-Phase wird dem Trenngefäß entnommen und in einem weiteren Gefäß durch Durchleitung von Stickstoff von restlichem Chlorwasserstoff und Kohlendioxid befreit. Sie kann nun für weitere Synthesestufen in der Regel ohne zusätzliche Reinigungsschritte eingesetzt werden.

Eine weitere allgemeine Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechloride durch Chlorierung mittels Phosgen unterscheidet sich von der zuletzt beschriebenen dadurch, daß die Phosgenierung in einem Rührkessel oder einer Rührkesselkaskade, bestehend aus 2 bis 3 Rührkesseln, ohne Zufuhr von Chlorwasserstoff durchgeführt wird. Die kontinuierlich entnommene Reaktionslösung wird einem zwischen dem Rührkessel bzw. der Rührkesselkaskade und dem Trenngefäß befindlichen weiteren Rührkessel zugeführt. In diesem erfolgt die kontinuierliche Behandlung mit dem Chlorwasserstoff. Die extrahierte Reaktionslösung wird nun dem Trenngefäß zugeführt und wie oben beschrieben weiter behandelt.

Wesentlich bei der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Herstellung der Carbonsäurechloride mit niedriger Farbzahl ist der überraschende Effekt, daß sich gerade die farbgebenden Komponenten in der chlorwasserstoffhaltigen Phase des N,N-disubstituierten Formamids (I) erheblich besser lösen als in der Carbonsäurechloridhaltigen Phase.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt bereits durch eine, in den Syntheseprozess leicht integrierbare Maßnahme der Chlorwasserstoffzufuhr zu Carbonsäurechloriden mit niedriger Farbzahl, so daß diese in der Regel ohne Destillation, separate Extraktion oder Adsorptivbehandlung für Folgereaktionen eingesetzt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sehr effektiv und wirtschaftlich durchführen. Durch Umgehung der nach Stand der Technik üblichen Destillation werden sowohl Investitions- und Energiekosten eingespart als auch in der Regel eine höhere

15

Ausbeute an gereinigtem Carbonsäurechlorid erreicht. Für destillationsempfindliche Carbonsäurechloride eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit einer wirtschaftlichen Synthese im technischen Maßstab.

5

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung von Laurinsäurechlorid

- 10 4,5 mol Laurinsäure wurden in einer Rührapparatur mit 82,2 g (1,13 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 40 bis 50°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 5,06 mol gasförmiges Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung der Phosgen-Zugabe wurden die beiden
- 15 Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts, bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid plus Katalysator-Addukt, von 0,50. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 99,1 Flächen-% Laurinsäurechlorid und 0,15 Flächen-% Laurinsäure. Die Farbzahl betrug 268
- 20 APHA.

Durch ein relativ hohes Molverhältnis zwischen dem zugeführten Phosgen und der eingesetzten Laurinsäure wurde ein hoher Umsatz zu Laurinsäurechlorid erreicht. Die Carbonsäurechlorid-haltige

25 Phase zeigt jedoch eine unbefriedigende, hohe Farbzahl.

Vergleichsbeispiel 2: Herstellung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

- 30 2,75 mol Pelargonsäure wurden in einer Rührapparatur mit 100,5 g (1,38 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 20 bis 30°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 2,78 mol gasförmiges Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung der Phosgen-Zugabe wurden die beiden
- 35 Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts, bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid plus Katalysator-Addukt, von < 0,05. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 97,1 Flächen-% Pelargonsäurechlorid und 1,9 Flächen-% Pelargonsäureanhydrid. Die
- 40 Farbzahl betrug 16 APHA.

Durch ein sehr niedriges, nahezu stöchiometrisches Molverhältnis zwischen dem zugeführten Phosgen und der eingesetzten Pelargonsäure wurde nur ein unbefriedigend niedriger Gehalt an Pelargon-

45 säurechlorid im Rohaustrag bei einem zu hohen Gehalt an Pelargon-

16

säureanhydrid erreicht. Allerdings zeigt die Carbonsäurechlorid-haltige Phase eine sehr niedrige Farbzahl.

Beispiel 3: Herstellung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

2,75 mol Pelargonsäure wurden in einer Rührapparatur mit 100,5 g (1,38 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 20 bis 30°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 2,78 mol gasförmiges Phosgen und gleichzeitig 1,92 mol gasförmiger Chlorwasserstoff einge-
10 leitet. Nach Beendigung der Phosgen- und Chlorwasserstoff-Zugabe wurden die beiden Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts, bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid plus Katalysator-Addukt, von 1%. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 98,9 Gew.-% Pelargonsäurechlorid und 0,04 Gew.-% Pelargonsäureanhydrid. Die Farbzahl betrug 18 APHA.

20 Erst durch die erfindungsgemäße, gleichzeitige Einleitung von Chlorwasserstoff konnte ein hoher Umsatz zu Pelargonsäurechlorid mit einer sehr niedrigen Farbzahl erhalten werden.

Vergleichsbeispiel 4: Herstellung von Kokosfettsäurechlorid

25

2,0 mol Kokosfettsäure (Handelsname HK 8-18, Fa. Henkel), welche im wesentlichen aus Laurinsäure und Myristinsäure besteht, wurden in einer Rührapparatur mit 36,6 g (0,5 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine
30 Temperatur von 30°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 2,38 mol gasförmiges Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung der Phosgen-Zugabe wurden die beiden Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts, bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid
35 plus Katalysator-Addukt, von 0,50. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 99,6 Gew.-% Kokosfettsäurechlorid und 0,35 Gew.-% Kokosfettsäure. Die Farbzahl betrug 399 APHA.

Durch ein relativ hohes Molverhältnis zwischen dem zugeführten
40 Phosgen und der eingesetzten Kokosfettsäure wurde ein hoher Umsatz zu Kokosfettsäurechlorid erreicht. Die Carbonsäurechlorid-haltige Phase zeigt jedoch eine unbefriedigende, hohe Farbzahl.

Beispiel 5: Herstellung von Kokosfettsäurechlorid

45

17

2,01 mol Kokosfettsäure (Handelsname HK 8-18, Fa. Henkel) wurden in einer Rührapparatur mit 73,1 g (1,0 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 30°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 5 2,1 mol gasförmiges Phosgen und gleichzeitig 1,04 mol gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Beendigung der Phosgen- und Chlorwasserstoff-Zugabe wurden die beiden Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts, bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid plus Katalysator-Addukt, von < 0,10. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 99,5 Gew.-% Kokosfettsäurechlorid und 10 0,5 Gew.-% Kokosfettsäure. Die Farbzahl betrug 44 APHA.

Erst durch die erfindungsgemäße, gleichzeitige Einleitung von 15 Chlorwasserstoff konnte ein hoher Umsatz zu Kokosfettsäurechlorid mit einer sehr niedrigen Farbzahl erhalten werden.

Die Beispiele zeigen, daß unabhängig von der Art der Carbonsäure, durch gleichzeitiges Einleiten von Chlorwasserstoffgas bei der 20 Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel, ein hoher Umsatz zum gewünschten Carbonsäurechlorid mit sehr niedrigen Farbzahlen erreicht wird. Die in den erfindungsgemäßen Beispielen erhaltenen Carbonsäurechloride können ohne weitere Reinigungsschritte in Folgesynthesen eingesetzt werden.

25

30

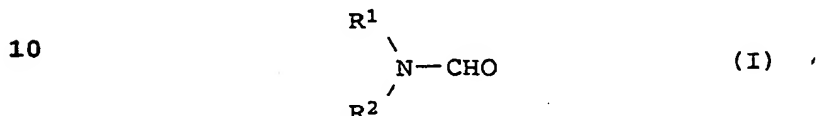
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Um-
 5 setzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der allgemeinen Formel (I)



- 15 in der R¹ und R² unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R¹ und R² gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, und Phosgen oder Thionylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man während und/oder nach der Umsetzung Chlorwasserstoff zu-
 führt.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man insgesamt eine molare Menge an Chlorwasserstoff von 0,2 bis 2,0, bezogen auf die molare Menge an eingesetzter Carbonsäure, einsetzt.

- 25 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung mit Phosgen eine Molmenge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) von 0,05 bis 2,0, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure, verwendet.

- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung mit Thionylchlorid eine Molmenge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) von 0,001 bis 0,05, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure, verwendet.

- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Umsetzung eine Molmenge an Phosgen oder Thionylchlorid von 1,0 bis 2,0, bezogen auf die Molmenge an Carbonsäure, einsetzt.

- 40 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil des Katalysator-Addukts aus dem N,N-disubstituierten Formamid (I) und Phosgen oder Thionylchlorid, bezogen auf die molare Menge an N,N-disubstituiertem
 45 Formamid (I) plus Katalysator-Addukt, nach der Umsetzung weniger als 0,3 beträgt.

19

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil des Katalysator-Addukts aus dem N,N-disubstituierten Formamid (I) und Phosgen oder Thionylchlorid, bezogen auf die molare Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) plus Katalysator-Addukt, nach der Umsetzung weniger als 0,1 beträgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Carbonsäurechlorid nach der Umsetzung durch Phasentrennung vom Reaktionsgemisch isoliert.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als N,N-disubstituiertes Formamid (I) N,N-Dimethylformamid einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Umsetzung das N,N-disubstituierte Formamid (I), dessen Hydrochlorid und Katalysator-Addukt abtrennt und erneut als Katalysatorvorstufe in der Carbonsäurechlorid-Synthese einsetzt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonsäuren mit Phosgen umsetzt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäurechloride Essigsäurechlorid, Propionsäurechlorid, Buttersäurechlorid, Valeriansäurechlorid, Isovaleriansäurechlorid, Pivalinsäurechlorid, Capronsäurechlorid, 2-Ethylbuttersäurechlorid, Önanthsäurechlorid, Caprylsäurechlorid, 2-Ethylhexansäurechlorid, Pelargonsäurechlorid, Isononansäurechlorid, Caprinsäurechlorid, Neodecansäurechlorid, Laurinsäurechlorid, Myristinsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid, Stearinsäurechlorid, Ölsäurechlorid, Linolsäurechlorid, Linolensäurechlorid, Arachidinsäurechlorid und Behensäurechlorid sowie deren Mischungen herstellt.

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19768 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/60,
51/64

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08515

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2000 (31.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 43 844.7 13. September 1999 (13.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(57) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUSCH, Ralph
[DE/DE]; Mörschstr. 11, 67549 Worms (DE). KNE-
UPER, Heinz-Josef [DE/DE]; Buchenweg 24, 67150
Niederkirchen (DE). WEBER, Theodor [DE/DE]; Vir-
chowstrasse 20, 67063 Ludwigshafen (DE). MÜLLER,

Winfried [DE/DE]; Ortenaustr. 13, 68163 Mannheim
(DE). STAMM, Armin [DE/DE]; Gürtlerstrasse 1c,
55128 Mainz (DE). HENKELMANN, Jochem [DE/DE];
Bassermannstr. 25, 68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, CZ, HU, JP, KR,
US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

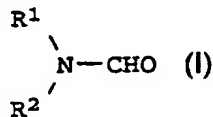
— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 9. August 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACID CHLORIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBONSÄURECHLORIDEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing acid chlorides by converting carboxylic acids with carbon oxychlorides or thionyl chloride in the presence of a catalyst adduct of an N,N-disubstituted formamide of general formula (I) and carbon oxychloride or thionyl chloride. In the formula, R¹ and R², independently from one another, mean C₁- to C₄-alkyl or R¹ and R² together mean a C₄- or C₅-alkylene chain. According to the inventive method, hydrogen chloride is added during and/or after the conversion.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der allgemeinen Formel (I), in der R¹ und R² unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R¹ und R² gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, und Phosgen oder Thionylchlorid, bei dem man während und/oder nach der Umsetzung Chlorwasserstoff zuführt.

WO 01/19768 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/08515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/60 C07C51/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 475 137 A (BASF AG) 18 March 1992 (1992-03-18) cited in the application abstract examples 1-3 claims 1-5 page 3, line 12-55 page 4, line 21-42	1-9, 11, 12
A	EP 0 296 404 A (BASF AG) 28 December 1988 (1988-12-28) abstract example 3	1
A	DD 153 867 A (HAASE BERND; SASS REGINA; WINTER HARALD; BERTHOLD HORST; DUDDE URSULA;) 10 February 1982 (1982-02-10) page 5, line 1-29	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2001

Date of mailing of the international search report

16/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08515

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0475137	A	18-03-1992	DE 4028774 A	12-03-1992
			DE 59104041 D	09-02-1995
			ES 2066295 T	01-03-1995
			US 5245063 A	14-09-1993
EP 0296404	A	28-12-1988	DE 3719640 A	29-12-1988
			AT 80606 T	15-10-1992
			BR 8802859 A	03-01-1989
			CA 1314560 A	16-03-1993
			DE 3874622 A	22-10-1992
			ES 2034031 T	01-04-1993
			FI 882785 A,B,	13-12-1988
			JP 2523792 B	14-08-1996
			JP 63316753 A	26-12-1988
			US 4900479 A	13-02-1990
DD 153867	A	10-02-1982	BG 41367 A	15-06-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08515

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/60 C07C51/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 475 137 A (BASF AG) 18. März 1992 (1992-03-18) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Beispiele 1-3 Ansprüche 1-5 Seite 3, Zeile 12-55 Seite 4, Zeile 21-42	1-9, 11, 12
A	EP 0 296 404 A (BASF AG) 28. Dezember 1988 (1988-12-28) Zusammenfassung Beispiel 3	1
A	DD 153 867 A (HAASE BERND; SASS REGINA; WINTER HARALD; BERTHOLD HORST; DUDDE URSULA;) 10. Februar 1982 (1982-02-10) Seite 5, Zeile 1-29	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/03/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08515

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0475137 A	18-03-1992	DE 4028774 A	12-03-1992
		DE 59104041 D	09-02-1995
		ES 2066295 T	01-03-1995
		US 5245063 A	14-09-1993
EP 0296404 A	28-12-1988	DE 3719640 A	29-12-1988
		AT 80606 T	15-10-1992
		BR 8802859 A	03-01-1989
		CA 1314560 A	16-03-1993
		DE 3874622 A	22-10-1992
		ES 2034031 T	01-04-1993
		FI 882785 A,B,	13-12-1988
		JP 2523792 B	14-08-1996
		JP 63316753 A	26-12-1988
DD 153867 A	10-02-1982	US 4900479 A	13-02-1990
		BG 41367 A	15-06-1987

THIS PAGE BLANK (USPTO)